

● F6

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-196494

(P2002-196494A)

(43) 公開日 平成14年7月12日 (2002.7.12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)	
G 0 3 F 7/039	5 0 1	G 0 3 F 7/039	5 0 1	2 H 0 2 5
C 0 8 F 230/08		C 0 8 F 230/08		4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00		4 J 1 0 0
5/00		5/00		
C 0 8 L 43/04		C 0 8 L 43/04		

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-396890(P2000-396890)

(22) 出願日 平成12年12月27日 (2000. 12. 27)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71) 出願人 501001234

井上 弘

奈良県奈良市学園大和町5丁目195

(71) 出願人 590002471

松川 公洋

大阪府富田林市寺池台5丁目9番地21

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物及びパターニング方法

(57) 【要約】

【課題】 感度、ドライエッチング耐性、耐熱性等に優れており、しかも露光量に応じて加工深さが異なるアナログ的な性質を有するポジ型レジスト組成物及びこれを用いたパターニング方法を提供すること。

【解決手段】 (A) アルコキシシラン基含有ビニル系共重合体、及び (C) 硬化触媒を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物 (I)、 (A) アルコキシシラン基含有ビニル系共重合体、 (B) 加水分解性アルコキシシラン又はその低縮合物、及び (C) 硬化触媒を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物 (II)、並びに、上記 (I) 又は (II) のポジ型レジスト組成物を用いたパターニング方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) アルコキシシラン基含有ビニル系共重合体、及び (C) 硬化触媒を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【請求項 2】 アルコキシシラン基含有ビニル系共重合体 (A) が、アルコキシシラン基含有 (メタ) アクリル酸エステル及びその他のビニル系モノマーの共重合体、又はアルコキシシラン基含有 (メタ) アクリル酸エステル、ポリシラン及びその他のビニル系モノマーの共重合体である請求項 1 に記載のレジスト組成物。

【請求項 3】 その他のビニル系モノマーが、 $\alpha$ -ハロゲン置換アクリル酸エステル、 $\alpha$ -シアノアクリル酸エステル、(メタ) アクリル酸エステル、有機金属基含有ビニル系モノマー、(メタ) アクリロニトリル、スチレン及びブチレンの誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項 2 に記載のレジスト組成物。

【請求項 4】 アルコキシシラン基含有 (メタ) アクリル酸エステル及びその他のビニル系モノマーの共重合体の共重組成が、モル%で、アルコキシシラン基含有 (メタ) アクリル酸エステル：その他のビニル系モノマー＝0.1～40：60～99.9 である請求項 2 に記載のレジスト組成物。

【請求項 5】 アルコキシシラン基含有 (メタ) アクリル酸エステル、ポリシラン及びその他のビニル系モノマーの共重合体の共重組成が、モル%で、アルコキシシラン基含有 (メタ) アクリル酸エステル：ポリシラン：その他のビニル系モノマー＝0.1～30：1～90：1～98.9 である請求項 2 に記載のレジスト組成物。

【請求項 6】 硬化触媒 (C) が、酸触媒又は塩基触媒である請求項 1 に記載のレジスト組成物。

【請求項 7】 酸触媒が、光酸発生剤又は熱酸発生剤である請求項 6 に記載のレジスト組成物。

【請求項 8】 アルコキシシラン基含有共重合体 (A) 100 重量部に対して、硬化触媒 (C) を 0.0001～20 重量部配合している請求項 1 に記載のレジスト組成物。

【請求項 9】 (A) アルコキシシラン基含有ビニル系共重合体、(B) 加水分解性アルコキシシラン又はその低縮合物、及び (C) 硬化触媒を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【請求項 10】 アルコキシシラン基含有共重合体 (A) が、アルコキシシラン基含有 (メタ) アクリル酸エステル及びその他のビニル系モノマーの共重合体、又はアルコキシシラン基含有 (メタ) アクリル酸エステル、ポリシラン及びその他のビニル系モノマーの共重合体である請求項 9 に記載のレジスト組成物。

【請求項 11】 その他のビニル系モノマーが、 $\alpha$ -ハロゲン置換アクリル酸エステル、 $\alpha$ -シアノアクリル酸エステル、(メタ) アクリル酸エステル、有機金属基含有ビニル系モノマー、(メタ) アクリロニトリル、スチレ

ン及びブチレンの誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項 10 に記載のレジスト組成物。

【請求項 12】 アルコキシシラン基含有 (メタ) アクリル酸エステル及びその他のビニル系モノマーの共重合体の共重組成が、モル%で、アルコキシシラン基含有 (メタ) アクリル酸エステル：その他のビニル系モノマー＝0.1～40：60～99.9 である請求項 10 に記載のレジスト組成物。

【請求項 13】 アルコキシシラン基含有 (メタ) アクリル酸エステル、ポリシラン及びその他のビニル系モノマーの共重合体の共重組成が、モル%で、アルコキシシラン基含有 (メタ) アクリル酸エステル：ポリシラン：その他のビニル系モノマー＝0.1～30：1～90：1～98.9 である請求項 10 に記載のレジスト組成物。

【請求項 14】 硬化触媒 (C) が、酸触媒又は塩基触媒である請求項 9 に記載のレジスト組成物。

【請求項 15】 酸触媒が、光酸発生剤又は熱酸発生剤である請求項 14 に記載のレジスト組成物。

【請求項 16】 アルコキシシラン基含有共重合体 (A) 100 重量部に対して、加水分解性アルコキシシラン又はその低縮合物 (B) を 0.1～200 重量部、及び硬化触媒 (C) を 0.0001～20 重量部配合している請求項 10 に記載のレジスト組成物。

【請求項 17】 基材上に、請求項 1 又は 9 に記載のポジ型レジスト組成物を、塗布、硬化してレジスト被膜を形成し、所望のパターンが得られるように該被膜表面に活性エネルギー線を、マスクを介して又は介さず直接に、照射し、次いで現像して、レジスト被膜パターンを形成することを特徴とするパターンニング方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なポジ型レジスト組成物及びこれを用いたパターンニング方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】IC、LSIなどの半導体素子の微細加工は、一般に紫外線露光とフォトリソグラフィを用いるリソグラフィによって行われているが、LSIの高集積化のために加工の微細度と精度を向上させることが必要である。このような超微細加工を可能にする方法として電子ビームリソグラフィやX線リソグラフィなどの放射線型リソグラフィが注目されている。

【0003】電子ビームリソグラフィでは、レジスト中でのビーム広がり(約数十nm)が解像度を決定し、現在では0.1 $\mu$ m以下の微細加工が可能となっている。電子線描画方式には、ポイントビーム方式、可変整形ビーム方式、部分一括転写方式などがあるが、処理能力が低いので少量多品種のASIC、マスク用、位相シフト加工用、電子線直接描画用などの生産の他にはLS

Iの開発試作に使用されている程度である。しかしながら、半導体素子や集積回路のパターン形成だけでなく、光通信技術の進展に伴って石英・ガラスを中心とする光学素子の微細加工方法としても注目されている。

【0004】これら電子線リソグラフィに用いるポジ型レジストは、電子ビームやX線の照射によって分解反応を起こし低分子量物となるもので現像液、すなわち、有機溶剤やアルカリ水溶液に対して溶解性を変化させる。すでに実用化している市販の電子線用ポジ型レジストの代表としてポリ(メタクリル酸メチル)(PMMA)を主成分とするものが挙げられる。このレジストは電子線露光量に応じて加工深さが異なるアナログ的な性質を有し、光学素子のリソグラフィプロセスに応用することができるが、電子線感度、ドライエッチング耐性、耐熱性、基材や蒸着膜との密着性、電子線に対する近接効果補正などの点からまだ不十分である。また、 $\alpha$ -クロロアクリル酸メチルと $\alpha$ -メチルスチレンの共重合体(P( $\alpha$ -MSt-co-MCIA))を主成分とする市販の電子線用ポジ型レジストは電子線感度とコントラストの高いレジストではあるが、上記アナログ性が欠如している。

【0005】以上のように、種々の電子線用ポジ型レジストが市販されているが、ドライエッチング耐性、露光量に応じて加工深さが異なるアナログ性、耐熱性、基材や蒸着膜との密着性、電子線に対する近接効果補正などの点で十分な性能を示すポジ型レジストはなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、感度、ドライエッチング耐性、耐熱性、基材等との密着性、電子線に対する近接補正効果等に優れており、しかも活性エネルギー線の露光量に応じて加工深さが異なるアナログ的な性質を有する新規なポジ型レジスト組成物及びこれを用いたパターンニング方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、PMMAやP( $\alpha$ -MSt-co-MCIA)などのビニル系重合体を主成分とするレジストの電子線感度や解像性を維持しながら、前記従来の問題点を克服できるポジ型レジスト材料を開発すべく、鋭意研究した。その結果、アルコキシシラン基含有ビニル系共重合体及び硬化触媒、或いはこれらと加水分解性アルコキシシラン又はその低縮合物を含有するポジ型レジスト組成物、並びにこれらを用いたパターンニング方法によれば、前記目的が達成できることを見出し、これに基づき本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、(A)アルコキシシラン基含有ビニル系共重合体、及び(C)硬化触媒を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物(I)に係る。

【0009】また、本発明は、(A)アルコキシシラン基含有ビニル系共重合体、(B)加水分解性アルコキシ

シラン又はその低縮合物、及び(C)硬化触媒を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物(II)にも係る。

【0010】更に、本発明は、基材上に、上記(I)又は(II)のポジ型レジスト組成物を、塗布、硬化してレジスト被膜を形成し、所望のパターンが得られるように該被膜表面に活性エネルギー線を、マスクを介して又は介さず直接に、照射し、次いで現像して、レジスト被膜パターンを形成することを特徴とするパターンニング方法にも係る。

【0011】本発明のこれらのレジスト組成物及びパターンニング方法は、特に、回折格子やCGH(Computer Generated Hologram)などのアナログ形状が要求される回折光学素子の作製や、半導体回路パターンなどの電子部品を大量生産するために必要となる電鋳を用いた複製技術への応用に好適である。なお、上記レジスト組成物(II)により得られるレジスト被膜は、有機成分のビニル系共重合体と無機成分のシリカ等とが共有結合を通じて分子レベルで分散された複合体であり、有機-無機ハイブリッド材料といえることができる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明のポジ型レジスト組成物(I)は、アルコキシシラン基含有ビニル系共重合体(A)及び硬化触媒(C)を含有するものであり、(A)成分のアルコキシシラン基が加水分解及び縮合することにより、共重合体(A)が架橋して、硬化レジスト被膜を形成するものである。

【0013】上記アルコキシシラン基含有ビニル系共重合体(A)としては、例えば、アルコキシシラン基含有(メタ)アクリル酸エステル及びその他のビニル系モノマーの共重合体、アルコキシシラン基含有(メタ)アクリル酸エステル、ポリシラン及びその他のビニル系モノマーの共重合体等が好ましい。

【0014】上記共重合体のモノマー成分であるアルコキシシラン基含有(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

【0015】また、その他のビニル系モノマーとしては、例えば、 $\alpha$ -ハロゲン置換アクリル酸エステル、 $\alpha$ -シアノアクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸エステル、有機金属基含有ビニル系モノマー、(メタ)アクリロニトリル、スチレン、スチレン誘導体等を挙げることができる。

【0016】より具体的には、 $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル、 $\alpha$ -クロロアクリル酸エチル、 $\alpha$ -クロロアクリ

ル酸 2, 2, 2-トリクロロエチル、 $\alpha$ -クロロアクリル酸 2, 2, 2-トリフルオロエチル等の  $\alpha$ -ハロゲン置換アクリル酸エステル； $\alpha$ -シアノアクリル酸メチル、 $\alpha$ -シアノアクリル酸エチル、 $\alpha$ -シアノアクリル酸  $n$ -ブチル等の  $\alpha$ -シアノアクリル酸エステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等の（メタ）アクリル酸のアルキルエステル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸フェニル等の（メタ）アクリル酸のアリールエステル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジル等の（メタ）アクリル酸のアラルキルエステル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル等の（メタ）アクリル酸のシクロアルキルエステル、メタクリル酸 2, 2, 2-トリクロロエチル、メタクリル酸 1H, 1H-ペンタフルオロプロピル、メタクリル酸 1H, 1H, 3H-ヘキサフルオロプロピル、メタクリル酸 2, 2, 2-トリフルオロエチル、アクリル酸 1H, 1H-ペンタフルオロプロピル、アクリル酸 1H, 1H, 3H-ヘキサフルオロプロピル、アクリル酸 2, 2, 2-トリフルオロエチル等の（メタ）アクリル酸のハロゲン置換アルキルエステル等の（メタ）アクリル酸エステル；メタクリロキシトリブチルスズ、アクリロキシトリブチルスズ、メタクリロキシトリメチルシラン等の有機金属基含有ビニル系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル；スチレン； $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ - $t$ -ブチルスチレン等のスチレン誘導体等を挙げることができる。

【0017】また、共重合体（A）の構成成分であるポリシランは、ブロック成分として機能するものである。かかるポリシランとしては、ポリ（ジメチルシラン）、ポリ（ジ- $n$ -ヘキシルシラン）、ポリ（メチルフェニルシラン）、ポリ（ジフェニルシラン）、ポリ（ $n$ -ブチルフェニルシラン）等、及びこれらの共重合体などを使用できる。これらのポリシランとしては、100～200000程度の範囲の分子量を有するものが好ましい。上記ポリシランは、通常、共重合体の合成時ににおいて、結合開裂による分子量低下を経て、ブロック成分として導入される。上記ポリシランとしては、特に、フェニル基を含んだものが、本発明のポジ型レジスト材料の原料として好ましい。

【0018】アルコキシシラン基含有ビニル系共重合体（A）であるアルコキシシラン基含有（メタ）アクリル酸エステル及びその他のビニル系モノマーの共重合組成は、通常、モル%で、アルコキシシラン基含有（メタ）アクリル酸エステル：その他のビニル系モノマー＝0.1～40：60～99.9程度であるのが好ましく、1～20：80～99程度であるのがより好ましい。

【0019】また、アルコキシシラン基含有ビニル系共重合体（A）であるアルコキシシラン基含有（メタ）ア

クリル酸エステル、ポリシラン及びその他のビニル系モノマーの共重合体の共重合組成は、通常、モル%で、アルコキシシラン基含有（メタ）アクリル酸エステル：ポリシランモノマー：その他のビニル系モノマー＝0.1～30：1～90：1～98.9程度であるのが好ましく、5～20：50～80：5～40程度であるのがより好ましい。

【0020】アルコキシシラン基含有ビニル系共重合体（A）であるアルコキシシラン基含有（メタ）アクリル酸エステル及びその他のビニル系モノマーの共重合体は、例えば、アルコキシシラン基含有（メタ）アクリル酸エステル及びその他のビニル系モノマーに、熱重合開始剤または光重合開始剤を添加し、それぞれ加熱または紫外光を照射して合成する。通常の場合はラジカル重合法が用いられ、熱重合開始剤としては過酸化ラウロイル、過酸化ベンゾイル、過酸化3, 4-ジクロロベンゾイル、1, 1-ジ- $t$ -ブチルペルオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンなどの過氧化物、及び2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）などのアゾ化合物が代表的なものであるが、特に限定されるものでなく、塊状重合法または溶液重合法により合成される。光重合開始剤としては、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾイン- $n$ -ブチルエーテル、ベンゾフェノン、2, 2'-ジメチル-2-フェニルアセトフェノン、ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）-フェニルフォスフィンオキシド、クロロチオキサントンなどが使用できる。溶液重合の溶媒には、ベンゼン、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチルセロソルブなどの有機溶剤を用いる。重合温度、重合時間等は用いるモノマーや溶媒によって異なるが、加熱重合温度としては40～80℃、重合時間としては3～24時間が望ましい。

【0021】また、アルコキシシラン基含有ビニル系共重合体（A）であるアルコキシシラン基含有（メタ）アクリル酸エステル、ポリシラン及びその他のビニル系モノマーの共重合体は、例えば、光重合法を用いて、好適に合成できる。この方法は、ポリシランが紫外光で分解してシリルラジカルを発生する反応を利用するものである。光重合には、アルコキシシラン基含有（メタ）アクリル酸エステル、ポリシラン、その他のビニル系モノマーを溶媒に溶かし、紫外光を照射して行う。紫外光源としては通常の高圧水銀灯が用いられるが、Si-Si結合を切断しビニル系モノマーのラジカル重合を開始するものであれば他の光源であってもよい。紫外光の照射時間、溶媒の種類は、出発物質の種類、仕込み比、溶液の濃度によって異なるが、紫外光照射時間は10～60分、溶媒はトルエンや $\alpha$ -メチルスチレンが望ましい。

【0022】硬化触媒（C）としては、酸触媒又は塩基

触媒を使用できる。酸触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、酢酸、リン酸、p-トルエンスルホン酸などが使用でき、又塩基触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、アンモニア、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセンなどが使用できるが、特に限定されるものでない。

【0023】また、硬化触媒である酸触媒として、光酸発生剤又は熱酸発生剤を用いることもできる。このような、光酸発生剤としては、例えば、トリフェニルスホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリルクミルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルスホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(n-オクチルオキシフェニル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート等を使用でき、又熱酸発生剤としては、例えば、2-ブテニル-1-テトラヒドロチオフェニウムヘキサフルオロアンチモネート、3-メチル-2-ブテニル-1-テトラヒドロチオフェニウムヘキサフルオロアンチモネート等を使用できる。

【0024】本発明のポジ型レジスト組成物(I)の各成分の配合割合は、特に限定されず、目的に応じて種々変更することができるが、通常、アルコキシシラン基含有共重合体(A)100重量部に対して、硬化触媒(C)を0.0001~20重量部程度、特に0.001~10重量部配合するのが好ましい。

【0025】本発明のポジ型レジスト組成物(II)は、(A)アルコキシシラン基含有ビニル系共重合体、(B)加水分解性アルコキシシラン又はその低縮合物、及び(C)硬化触媒を含有するものであり、(A)成分のアルコキシシラン基の加水分解及び縮合と、(B)成分の加水分解及び縮合によるゾル-ゲル反応とにより、共重合体(A)とシリカ等とが共有結合して形成された有機-無機ハイブリッド材料である硬化レジスト被膜を形成するものである。

【0026】上記ポジ型レジスト組成物(II)における(A)アルコキシシラン基含有ビニル系共重合体及び(C)硬化触媒は、前記レジスト組成物(I)におけるそれぞれの成分と同一である。

【0027】また、(B)加水分解性アルコキシシラン又はその低縮合物としては、あらゆるタイプのものを使用できる。具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチル(2-メトキシエトキシ)シラン、ケイ酸メチル、ケイ酸エチル、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-3-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランなど広範な化合物及びそれらの部分加水分解物が単独又は混合物として使用することができる。

【0028】本発明のポジ型レジスト組成物(II)の各成分の配合割合は、特に限定されず目的に応じて種々変更することができるが、通常、アルコキシシラン基含有共重合体(A)100重量部に対して、加水分解性アルコキシシラン又はその低縮合物(B)を0.1~200重量部程度、特に10~150重量部、及び硬化触媒(C)を0.0001~20重量部程度、特に0.001~10重量部配合するのが好ましい。

【0029】本発明のポジ型レジスト組成物(I)及び(II)は、例えば、前記ビニル系共重合体(A)及び硬化触媒(C)、又は前記ビニル系共重合体(A)、加水分解性アルコキシシラン又はその低重合体(B)及び硬化触媒(C)を、溶媒に溶かして溶液状の組成物とすることにより、好適に調製できる。得られる組成物の固形分濃度は、特に限定されず、塗布方法等に応じて、適宜決定される。また、本発明の組成物は、貯蔵安定性の観点から、硬化触媒(C)とそれ以外の成分とを別個の容器に入れた二液型として調製しておき、使用時に混合するのが好ましい。上記溶媒としては、例えば、トルエン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、乳酸エチル、酢酸メチルセロソルブ、プロピレングリコール 1-モノメチルエーテル 2-アセテートなどを好適に使用できる。

【0030】本発明のポジ型レジスト組成物は、通常、次の様にして、レジスト被膜パターンを形成するために、好適に使用できる。即ち、基材上に、本発明のポジ型レジスト組成物(I)又は(II)を、塗布、硬化してレジスト被膜を形成し、所望のパターンが得られるように該被膜表面に活性エネルギー線を、マスクを介して又は介さず直接に、照射し、次いで現像することにより、レジスト被膜パターンを好適に形成できる。

【0031】上記基材としては、特に限定されないが、例えば、シリコン基板、石英基板、ガラス基板等が挙げられる。

【0032】レジスト組成物の塗布方法としては、公知の方法を適用でき、例えば、スピンコート、ディップコート、スプレーコート等の方法を用いることができる。また、塗布膜厚は、通常、硬化膜厚で、0.01~1μm程度とするのが好適である。

【0033】レジスト組成物の硬化は、塗布後、乾燥して行うことができるが、必要に応じて加熱しても良い。これにより、硬化レジスト被膜が形成される。但し、硬化触媒である酸触媒として光酸発生剤又は熱酸発生剤を用いた場合は、紫外光照射又は加熱により、硬化させることが必要である。この場合の照射及び加熱条件は、光

酸発生剤又は熱酸発生剤の種類や量に応じて、適宜決定すれば良い。

【0034】上記硬化は、次の様にして起こる。即ち、ポジ型レジスト組成物 (I) の場合は、アルコキシシラン基含有ビニル系共重合体 (A) 中のアルコキシシラン基が、硬化触媒 (C) の作用により、加水分解及び縮合することにより、共重合体 (A) が架橋して、硬化レジスト被膜が形成される。

【0035】また、ポジ型レジスト組成物 (II) の場合は、(C) 硬化触媒の作用により、アルコキシシラン基含有ビニル系共重合体 (A) 中のアルコキシシラン基の加水分解及び縮合と、加水分解性アルコキシシラン又はその低縮合物 (B) の加水分解及び縮合によるゾルゲル反応とにより、共重合体 (A) とシリカ等とが共有結合して形成された有機-無機ハイブリッド材料である硬化レジスト被膜が形成される。特にこの場合は、レジスト組成物 (ゾル) が加水分解・縮合反応 (ゲル化反応) を経て金属原子と共重合体との間に酸素原子を介して共有結合が生じることになり、さらに加熱による縮合を進めることにより有機成分と無機成分が分子レベルで結合したハイブリッド薄膜が作製されることになる。

【0036】硬化レジスト被膜に、所望のパターンが得られるように該被膜表面に活性エネルギー線を、マスクを介して又は介さず直接に、照射し、次いで現像する方法としては、従来公知の方法を採用して行うことができる。

【0037】活性エネルギー線としては、特に限定されないが、電子線、紫外線、放射線等を使用できるが、電子線や紫外線を用いるのが好ましい。通常、電子線を用いる場合はマスクを介さず直接描画され、紫外線を用いる場合はフォトマスクを介して照射される。露光量は、活性エネルギー線の種類、レジスト組成物の成分などに応じて、適宜決定される。ここで、レジスト組成物の成分としてポリシランを使用した共重合体 (A) が含まれている場合は、ポリシランが紫外光照射により分解することに基づき、レジスト被膜を紫外光照射像によりパターンニングを行うことができ、又紫外線照射像と電子線描画との組合せも可能である。

【0038】現像は、通常、有機溶剤、アルカリ水溶液等の現像液を用いて、照射部分を洗い出すことにより、行われる。現像液である有機溶剤としては、特に限定されないが、例えば、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン等を挙げることができる。また、現像液であるアルカリ水溶液としては、特に限定されないが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等の無機塩基性化合物や、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエタノールアミン等の有機塩基性化合物の 0.

5~10重量%程度の水溶液を挙げることができる。

【0039】上記の現像処理により、レジスト被膜パターンが形成され、ポジ型のパターンニングを行うことができる。

【0040】上記によりレジスト被膜パターンを得た後は、公知の方法に従って、エッチング及び剥離を行っても良いし、又金属蒸着及びリフトオフを行っても良い。基材のエッチング方法としては、湿式エッチングを用いても良いし、又プラズマや加速イオンによるドライエッチングを用いても良い。金属蒸着する場合の金属としては、例えば、アルミニウム、ニッケル、金、インジウム、銀、マグネシウム等を挙げることができる。

【0041】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより一層具体的に説明する。但し、本発明は、以下の実施例により、制限されるものでない。

【0042】実施例 1

(1)  $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル/ $\alpha$ -メチルスチレン/3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン共重合体の合成

塩化カルシウム管と攪拌機を取り付けたフラスコに、 $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル 3.6 g、 $\alpha$ -メチルスチレン 8.3 g、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 0.25 g および 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.6 g を入れて溶液とした。窒素ガスを吹き込みながら 65℃ で 5 時間攪拌した。その後、*n*-ヘキサンで、生成したポリマーを沈殿させた。再沈殿精製乾燥後のポリマー収量は 6.5 g (収率 53.5%) であった。

【0043】得られた共重合体の組成は、モル%で、 $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル： $\alpha$ -メチルスチレン：3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン = 18.7 : 78.9 : 2.4 (<sup>1</sup>H-NMR から) であり、分子量は  $M_n = 3400$ 、 $M_w = 5300$ 、 $M_w/M_n = 1.56$  であった。

【0044】(2) レジスト組成物の調製、及び酸触媒を用いたシロキサン架橋によるレジスト被膜の作製

上記共重合体 50 mg をプロピレングリコール 1-モノメチルエーテル 2-アセテート (PGMEA) 2 ml に溶かし、10重量%の塩酸水溶液を 10  $\mu$ l 滴下して、溶液状のポジ型レジスト組成物を得た。この組成物を 2 時間室温で攪拌した後にフィルターで濾過した。そして、シリコン基板および石英基板上に 2000 回転 60 秒の条件でスピコートした後に 120℃ で 30 分間加熱してレジスト被膜を作製した。該被膜の膜厚はエリブソメトリ (ULVAC 製「ESM-1」) の測定より 0.07  $\mu$ m であった。

【0045】(3) 電子線の照射によるレジスト被膜のパターンニング、及びドライエッチング

石英基板上のレジスト被膜上に、帯電防止膜として日東

電工製「エスパーサー100」を塗布し、電子線描画装置（J E O L 製「J B X - 5 0 0 0 S I」）を用いて加速電圧50 k Vの電子線を照射した。純水による洗浄で「エスパーサー100」を除去した後に、イソプロピルアルコール（I P A）で現像すると電子線を照射した部分が溶解し所望のパターンが形成された。

【0046】電子線感度は $500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $\gamma$ 値は0.95であり、ビニル系重合体を主成分とする市販の電子線用ポジ型レジストと同レベルの電子線感度を維持しながらアナログ的な感度曲線が得られた。また、電子線露光量が $1000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 付近でもパターン倒れが見られず、近接効果の抑制が確認された。

【0047】次に、上記のパターニングしたレジスト被膜について反応性イオンエッチング装置（U L V A C 製「N L D - 8 0 0」）を用いて、 $\text{C}_4\text{F}_8$ （16 s c c m）と $\text{CH}_2\text{F}_2$ （14 s c c m）と酸素（3 s c c m）の混合ガスで、圧力0.6 Pa、アンテナパワー150 W、バイアスパワー400 Wで1分間ドライエッチングを行った。石英とのエッチング選択比は3.05であり、ビニル系ポリマーを主成分とする市販の電子線用ポジ型レジストに比べて、ドライエッチング耐性が向上した。

#### 【0048】実施例2

(1) ポリメチルフェニルシラン/ $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル/ $\alpha$ -メチルスチレン/3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン共重合体の合成

ポリメチルフェニルシラン（ $M_n=1.32 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n=1.94$ ）0.5 g、 $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル1.25 gおよび3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン0.5 gを $\alpha$ -メチルスチレン2.5 gに溶かした。その溶液を長さ10 cm、直径1.5 cmのバイレックス（登録商標）ガラス製アンプル管に入れて凍結真空脱気を3回行い溶存酸素を除去した後に減圧封管した。このアンプル管に高圧水銀灯を用いて紫外光を60分照射した。照射は、該水銀灯のランプからの距離が25 cmの場所にアンプル管を設置して行い、その露光量は $1050 \text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。その後、生成したポリマーを、 $n$ -ヘキサンにより沈殿させた。再沈澱精製し乾燥後のポリマー収量は1.05 g（収率22.1%）であった。

【0049】得られた共重合体の組成は、モル%で、メチルフェニルシラン： $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル： $\alpha$ -メチルスチレン：3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン=77.8：7.9：1.6：12.7（ $^1\text{H-NMR}$ から）であり、 $M_n=1.02 \times 10^4$ 、 $M_w=1.82 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n=1.78$ であった。

#### 【0050】(2) レジスト組成物の調製

上記共重合体50 mgをプロピレングリコール 1-モノメチルエーテル 2-アセテート（P G M E A）2 m

lに溶かし、10重量%の塩酸水溶液を $10 \mu\text{l}$ 滴下して、溶液状のポジ型レジスト組成物を得た。

【0051】(3) シロキサン架橋によるレジスト被膜の作製、電子線によるパターニング、及びドライエッチング

実施例1と同様の条件で行った。レジスト被膜の膜厚は $0.11 \mu\text{m}$ であった。電子線露光及び現像により、所望のパターンが形成された。

【0052】電子線感度は $170 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $\gamma$ 値は1.08であり、市販の電子線用ポジ型レジストと同レベルの電子線感度を維持しながらアナログ的な感度曲線が得られた。

【0053】また、電子線露光量が $1000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 付近でもパターン倒れが見られず、近接効果の抑制が確認された。

【0054】次に、上記のパターニングしたレジスト被膜について反応性イオンエッチング装置（U L V A C 製「N L D - 8 0 0」）を用いて、 $\text{C}_4\text{F}_8$ （16 s c c m）と $\text{CH}_2\text{F}_2$ （14 s c c m）と酸素（3 s c c m）の混合ガスで、圧力0.6 Pa、アンテナパワー150 W、バイアスパワー400 Wで1分間ドライエッチングを行った。石英とのエッチング選択比は3.27であり、ビニル系ポリマーを主成分とする市販の電子線用ポジ型レジストに比べて、ドライエッチング耐性が向上した。

#### 【0055】実施例3

(1)  $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル/ $\alpha$ -メチルスチレン/3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン共重合体として、実施例1(1)で得られた共重合体を用いた。

【0056】(2) レジスト組成物の調製、及び酸触媒を用いたゾルーゲル法によるレジスト被膜の作製

上記共重合体50 mgとテトラエトキシシラン（T E O S）50 mgをプロピレングリコール 1-モノメチルエーテル 2-アセテート（P G M E A）2 m lに溶かし、10重量%の塩酸水溶液を $10 \mu\text{l}$ 滴下して、溶液状のポジ型レジスト組成物を得た。この組成物を2時間室温で攪拌した後にフィルターで濾過した。そして、シリコン基板および石英基板に2000回転60秒の条件でスピンコートした後に $120^\circ\text{C}$ で30分間加熱してレジスト被膜を作製した。該被膜の膜厚はエリブソメトリ（U L V A C 製「E S M - 1」）の測定より $0.08 \mu\text{m}$ であった。

【0057】(3) 電子線の照射によるレジスト被膜のパターニング、及びドライエッチング

石英基板上のレジスト被膜上に、帯電防止膜として日東電工製「エスパーサー100」を塗布し、電子線描画装置（J E O L 製「J B X - 5 0 0 0 S I」）を用いて加速電圧50 k Vの電子線を照射した。純水による洗浄で「エスパーサー100」を除去した後に、イソプロピル

アルコール (IPA) で現像すると電子線を照射した部分が溶解し所望のパターンが形成された。

【0058】図1に、現像後の膜厚と露光量との関係を示す感度曲線を示した。図1において、縦軸は残膜率を示し、横軸は露光量を示す。膜厚の測定は、Zygo社の位相干渉式光学顕微鏡を用いて行った。図1より明らかな通り、電子線感度は $140\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $\gamma$ 値は1.50であり、ビニル系重合体を主成分とする市販の電子線用ポジ型レジストと同レベルの電子線感度を維持しながらアナログ的な感度曲線が得られた。また、電子線露光量が $1000\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 付近でもパターン倒れが見られず、近接効果の抑制が確認された。

【0059】次に、上記のパターニングしたレジスト被膜について反応性イオンエッチング装置 (ULVAC製「NLD-800」) を用いて、 $\text{C}_4\text{F}_8$  ( $16\text{ sccm}$ ) と  $\text{CH}_2\text{F}_2$  ( $14\text{ sccm}$ ) と酸素 ( $3\text{ sccm}$ ) の混合ガスで、圧力0.6Pa、アンテナパワー1500W、バイアスパワー400Wで1分間ドライエッチングを行った。石英とのエッチング選択比は3.42であり、ビニル系ポリマーを主成分とする市販の電子線用ポジ型レジストに比べて、ドライエッチング耐性が向上した。

#### 【0060】実施例4

(1) ポリメチルフェニルシラン/ $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル/ $\alpha$ -メチルスチレン/3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン共重合体として、実施例2(1)で得られた共重合体を用いた。

#### 【0061】(2) レジスト組成物の調製

上記共重合体50mgとテトラエトキシシラン (TEOS) 50mgをプロピレングリコール 1-モノメチルエーテル 2-アセテート (PGMEA) 2mlに溶かし、10重量%の塩酸水溶液を $10\mu\text{l}$ 滴下して、溶液状のポジ型レジスト組成物を得た。

【0062】(3) ソルゲル法によるレジスト被膜の作製、電子線によるパターニング、及びドライエッチング実施例3と同様の条件で行った。レジスト被膜の膜厚は $0.10\mu\text{m}$ であった。電子線露光及び現像により、所望のパターンが形成された。

【0063】図2に、現像後の膜厚と露光量との関係を示す感度曲線を示した。図2において、縦軸は残膜率を示し、横軸は露光量を示す。膜厚の測定は、Zygo社の位相干渉式光学顕微鏡を用いて行った。図2より明らかな通り、 $0.7\mu\text{m}$ のL/S (ラインアンドスペース) が解像し、電子線感度 $140\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $\gamma$ 値は1.18、石英とのエッチング選択比は4.30であり、市販の電子線用ポジ型レジストと同レベルの電子線感度を維持しながらアナログ的な感度曲線が得られた。また、電子線露光量が $1000\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 付近でもパターン倒れが見られず、近接効果の抑制が確認された。しかも、パターニングしたレジスト被膜のドライエッチ

ング耐性が向上した。

【0064】また、上記パターニングしたレジスト被膜に、アルミニウムを蒸着したが、その表面にクラックは見られず、PMMAを主成分とする従来のレジストに比べて耐熱性の向上が確認された。

【0065】また、該レジスト被膜に、クロムマスクを通してウシオ製「SPOT CURE SP-V」を用いて紫外光 ( $141\text{ mJ}/\text{cm}^2$ ) を照射したのちIPAでの60秒間の現像により $100\mu\text{m}$ のL/Sが解像し、紫外光に感光することが確認された。

#### 【0066】実施例5

(1) メタクリル酸1H、1H-ペンタフルオロプロピル/ $\alpha$ -メチルスチレン/3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン共重合体の合成、及びレジスト組成物の調製

メタクリル酸1H、1H-ペンタフルオロプロピル7.29g、 $\alpha$ -メチルスチレン7.08g、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン2.43gおよび2,2'-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) 0.4gを入れた溶液を原料として用いた。合成方法は実施例1と同様である。乾燥後のポリマー収量は2.89g (収率17.2%) であった。

【0067】得られた共重合体の組成は、モル%で、メタクリル酸1H、1H-ペンタフルオロプロピル: $\alpha$ -メチルスチレン:3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン=30:60:10 ( $^1\text{H-NMR}$ から) であり、 $M_n=1.91\times 10^4$ 、 $M_w=2.85\times 10^4$ 、 $M_w/M_n=1.49$ であった。

【0068】上記共重合体を用いて、実施例3と同様の配合で、ポジ型レジスト組成物を得た。

【0069】(2) ソルゲル法によるレジスト被膜の作製、及び電子線によるパターニング実施例3と同様の条件で行った。実施例3と同様にして、測定した電子線感度は $1000\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $\gamma$ 値は1.04であり、アナログ的な感度曲線が得られた。

#### 【0070】実施例6

(1)  $\alpha$ -メチルスチレン/ $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル/3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン/メタクリロキシトリブチルスズ共重合体の合成、及びレジスト組成物の調製

$\alpha$ -メチルスチレン2.07g、 $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル0.91g、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン0.61g、メタクリロキシトリブチルスズ2.81gおよび2,2'-アゾビスイソブチロニトリル57mgをトルエン5mlに溶解した溶液を原料として用いた。合成方法は実施例1と同様である。乾燥後のポリマー収量は1.6g (収率25.0%) であった。

【0071】得られた共重合体の分子量を測定したところ、 $M_n=5.82\times 10^3$ 、 $M_w=1.30\times 10^4$ 、



$M_w/M_n=2.24$ であった。また、この共重合体の X 線光電子スペクトル (XPS) の測定により、共重合体骨格にスズ原子が含有されていることを確認した。

【0072】上記共重合体を用いて、実施例 3 と同様の配合で、ポジ型レジスト組成物を得た。

【0073】(2)ゾルーゲル法によるレジスト被膜の作製、電子線によるパターニング、及びドライエッチング  
実施例 3 と同様の条件で行った。実施例 3 と同様にして、測定した電子線感度は  $400 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $\gamma$  値は 0.83 であり、アナログ的な感度曲線が得られた。また、実施例 1 と同様の条件でドライエッチングを行った結果、石英との選択比は 3.65 であった。

#### 【0074】実施例 7

(1)メタクリル酸 1H, 1H, 3H-ヘキサフルオロブチル/3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン共重合体の合成、及びレジスト組成物の調製

メタクリル酸 1H, 1H, 3H-ヘキサフルオロブチル 4.5 g、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 0.49 g および 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 50 mg をトルエン 5 ml に入れた溶液を原料として用いた。合成方法は実施例 1 と同様である。乾燥後のポリマー収量は 3.5 g (収率 70.1%) であった。

【0075】得られた共重合体の組成は、モル%で、メタクリル酸 1H, 1H, 3H-ヘキサフルオロブチル：3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン=90:10 ( $^1\text{H-NMR}$  から) であり、 $M_n=2.42 \times 10^3$ 、 $M_w=5.60 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n=2.31$  であった。

【0076】上記共重合体を用いて、実施例 3 と同様の配合で、ポジ型レジスト組成物を得た。

【0077】(2)ゾルーゲル法によるレジスト被膜の作製、電子線によるパターニング、及びドライエッチング  
実施例 3 と同様の条件で行った。実施例 3 と同様にして、測定した電子線感度は  $600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $\gamma$  値は 0.75 であり、アナログ的な感度曲線が得られた。

#### 【0078】実施例 8

(1)メタクリル酸 1H, 1H, 2H-ヘキサフルオロブチル/3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン共重合体の合成、及びレジスト組成物の調製

メタクリル酸 1H, 1H, 2H-ヘキサフルオロブチル 3.6 g、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 0.49 g および 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 50 mg をトルエン 5 ml に入れた溶液を原料として用いた。合成方法は実施例 1 と同様である。乾燥後のポリマー収量は 3.35 g (収率 80.7%) であった。

【0079】得られた共重合体の組成は、モル%で、メタクリル酸 1H, 1H, 2H-ヘキサフルオロブチル：3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン=8

8:12 ( $^1\text{H-NMR}$  から) であり、 $M_n=2.42 \times 10^3$ 、 $M_w=5.60 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n=2.31$  であった。

【0080】上記共重合体を用いて、実施例 3 と同様の配合で、ポジ型レジスト組成物を得た。

【0081】(2)ゾルーゲル法によるレジスト被膜の作製、電子線によるパターニング、及びドライエッチング  
実施例 3 と同様の条件で行った。実施例 3 と同様にして、測定した電子線感度は  $500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $\gamma$  値は 0.72 であり、アナログ的な感度曲線が得られた。しかも、パターニングしたレジスト被膜のドライエッチング耐性が向上した。

#### 【0082】実施例 9

(1)メタクリル酸 2, 2, 2-トリフルオロエチル/ $\alpha$ -メチルスチレン/3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン共重合体の合成、及びレジスト組成物の調製

メタクリル酸 2, 2, 2-トリフルオロエチル 8.0 g、 $\alpha$ -メチルスチレン 8.0 g、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 4.0 g および 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.6 g を入れた溶液を原料として用いた。合成方法は実施例 1 と同様である。乾燥後のポリマー収量は 2.6 g (収率 13.1%) であった。

【0083】得られた共重合体の組成は、モル%で、メタクリル酸 2, 2, 2-トリフルオロエチル： $\alpha$ -メチルスチレン：3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン=34.5:51.0:14.5 ( $^1\text{H-NMR}$  から) であり、分子量は  $M_n=4000$ 、 $M_w=6400$ 、 $M_w/M_n=1.60$  であった。

【0084】上記共重合体を用いて、実施例 3 と同様の配合で、ポジ型レジスト組成物を得た。

【0085】(2)ゾルーゲル法によるレジスト被膜の作製、電子線によるパターニング、及びドライエッチング  
実施例 3 と同様の条件で行った。実施例 3 と同様にして、測定した電子線感度は  $700 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $\gamma$  値は 0.85 であり、アナログ的な感度曲線が得られた。

#### 【0086】実施例 10

(1)ポリメチルフェニルシラン/3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン/メタクリル酸 2, 2, 2-トリフルオロエチル共重合体の合成、及びレジスト組成物の調製

ポリメチルフェニルシラン ( $M_n=1.02 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n=2.10$ ) 1.0 g とメタクリル酸 2, 2, 2-トリフルオロエチル 1.0 g と 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 1.0 g を 5 ml のトルエンに溶かした。重合方法は実施例 2 と同様である。乾燥後のポリマー収量は 1.05 g (収率 35%) であった。

【0087】得られた共重合体の組成は、モル%で、メ

チルフェニルシラン：3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン：メタクリル酸 2，2，2-トリフルオロエチル=56.6：18.6：24.8 (<sup>1</sup>H-NMR から)であり、 $M_n=7.02 \times 10^3$ 、 $M_w=1.49 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n=2.12$ であった。

【0088】上記共重合体を用いて、実施例3と同様の配合で、ポジ型レジスト組成物を得た。

【0089】(2)ゾルゲル法によるレジスト被膜の作製、電子線によるパターンニング、及びドライエッチング  
実施例3と同様の条件で行った。実施例3と同様にし  
て、測定した電子線感度は $500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $\gamma$ 値は  
0.92であり、アナログ的な感度曲線が得られた。

#### 【0090】実施例11

実施例2に記載の共重合体を用い、硬化触媒として光酸発生剤を用いて、ゾルゲル法によりレジスト被膜を作製した。

【0091】実施例2の共重合体50mg、TEOS  
50mg、光酸発生剤（ローディア製「シリコリスC  
ATA211」、有効成分はトリルクミルヨードニウム  
テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート）6mg  
をPGMEA 2mlに溶かして、溶液状のポジ型レ  
ジスト組成物を得た。この組成物を、フィルターで濾過  
した後にシリコン基板および石英基板に2000回転6  
0秒の条件でスピンコートした。続いて、ウシオ製「S  
POT CURE SP-V」を用いて紫外光を0.5  
秒間照射した後に120℃で30分加熱して、レジスト  
被膜を得た。光強度は $141 \text{mW}/\text{cm}^2$ 、薄膜の膜厚  
は $0.09 \mu\text{m}$ であった。このレジスト被膜に実施例1  
と同様の方法で電子線を照射して、露光量 $500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$   
にて $1.0 \mu\text{m}$ のL/Sが解像した。

#### 【0092】実施例12

実施例2に記載の共重合体を用い、硬化触媒として熱酸発生剤を用いて、ゾルゲル法によりレジスト被膜を作製した。

【0093】実施例2の共重合体20mg、熱酸発生剤  
（旭電化工業製「アデカオプトンCP-77」、有効成分  
は3-メチル-2-ブテニル-1-テトラヒドロチオ  
フェニウムヘキサフルオロアンチモネート）1.2mg  
およびメチルシリケート11.14mgをPGMEA  
0.2mlとTHF 0.2mlの混合溶液に溶かし  
て、溶液状のポジ型レジスト組成物を得た。この組成物  
を、フィルターで濾過した後にシリコン基板および石英  
基板に1000回転20秒の条件でスピンコートした。  
続いて120℃で1時間加熱して、レジスト被膜を得  
た。該被膜の膜厚は $0.30 \mu\text{m}$ であった。このレジス  
ト被膜に実施例1と同様の方法で電子線描画を行い露光  
量 $500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ にて $1.0 \mu\text{m}$ のL/Sが解像し  
た。

#### 【0094】比較例1

アクリル系共重合体が主成分と考えられるポジ型レジ

ト組成物である日本ゼオン製「ZEP-520-22」  
について比較実験を行った。塗布条件は2000回転9  
0秒、プリベークの条件は170℃20分であり、膜厚  
 $0.5 \mu\text{m}$ のレジスト被膜が形成された。このレジス  
ト被膜に実施例1に記載の条件で電子線照射・現像および  
エッチングを行った。電子線感度は $80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、  
 $\gamma$ 値は6.0、石英とのエッチング選択比は3.0であ  
った。また、アナログ的な感度曲線は得られなかった。

#### 【0095】比較例2

ポリメタクリル酸メチルが主成分と考えられるポジ型レ  
ジスト組成物である東京応化製「OEBR-1000」  
について比較実験を行った。塗布条件は4000回転6  
0秒、プリベークの条件は150℃20分であり、膜厚  
 $0.5 \mu\text{m}$ のレジスト被膜が形成された。このレジス  
ト被膜に実施例1に記載の条件で電子線照射・現像および  
エッチングを行った。電子線感度は $120 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、  
 $\gamma$ 値は2.0、石英とのエッチング選択比は2.  
3であった。また、この被膜にアルミニウムを蒸着した  
が、表面のいたる所に微細なクラックが見られた。ま  
た、ニッケルの蒸着も行ったが、パターンが乱れ、表面  
形状が石英に転写されなかった。

#### 【0096】

【発明の効果】本発明のポジ型レジスト組成物は、従来  
のビニル系共重合体を主成分とする電子線レジストと比  
較して、次のような格別な効果が得られる。

- (1) 活性エネルギー線に対する十分な感度を有している。
- (2) ドライエッチング耐性が向上している。
- (3) 耐熱性が向上している。
- (4) 電子線露光量に応じて加工深さが異なるアナログ  
的な性質を有している。
- (5) 基板及び金属蒸着膜との密着性が向上している。
- (6) 近接効果が抑制されている。

【0097】従って、本発明のレジスト組成物によれ  
ば、従来技術では困難であったガラス基板上のレジスト  
被膜のアナログ形状を、基板にエッチングにより転写し  
たり、レジスト被膜パターン上に金属を蒸着したりする  
ことが可能となった。よって、回折格子やCGH (Compu  
ter Generated Hologram)などのアナログ形状が要求さ  
れる回折光学素子の作製や、半導体回路パターンなどの  
電子部品を大量生産するために必要となる電鋳を用いた  
複製技術への応用、更にはLSI作製の際のフォトリソ  
グラフィ工程で使用されるフォトマスクの製造が可能  
となり、高生産性とコスト削減に大きな効果をもたらす  
ことが可能となった。

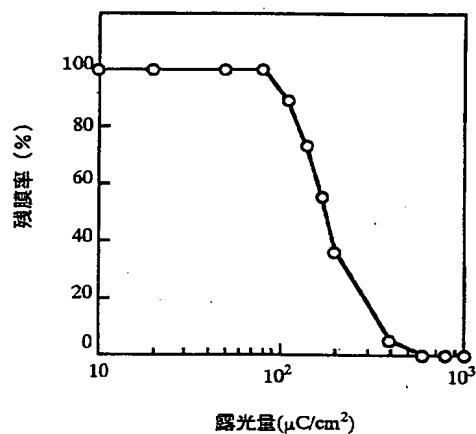
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例3のポジ型レジスト組成物を用  
いて得られたレジスト被膜の現像後の膜厚と露光量との  
関係を示す感度曲線を示す図である。

【図2】図2は、実施例4のポジ型レジスト組成物を用

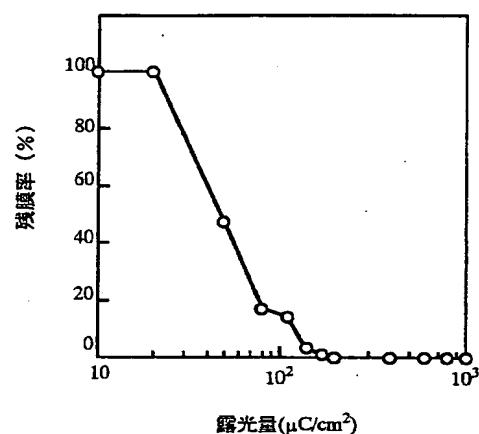
いて得られたレジスト被膜の現像後の膜厚と露光量との

【図 1】



関係を示す感度曲線を示す図である。

【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

G03F 7/075

識別記号

511

F I

G03F 7/075

テーマコード\* (参考)

511

(71) 出願人 501001072

玉井 聡行

京都府長岡京市友岡 2 丁目 1 番 1 号 ルミ

エール泉 401

(71) 出願人 501001083

松浦 幸仁

奈良県奈良市鳥見町 3 丁目 27 番地の 33

(72) 発明者 井上 弘

奈良県奈良市学園大和町 5 丁目 195

(72) 発明者 松川 公洋

大阪府富田林市寺池台 5 丁目 9 番 21

(72) 発明者 玉井 聡行

京都府長岡京市友岡 2 丁目 1 番 1 号 ルミエ

ール泉 401

(72) 発明者 松浦 幸仁

奈良県奈良市鳥見町 3 丁目 27 番地の 33

(72) 発明者 浜本 哲也

大阪府大阪市東淀川区相川 2 丁目 21-7

(72) 発明者 豊田 宏

大阪府和泉市桑原町 247 番地の 5 ファロ

一和泉 102 号

F ターム (参考) 2H025 AA01 AA09 AA10 AA14 AB14

AB16 AB20 AC05 AC06 AD03

BE00 BF02 BF04 BF08 BF14

BF29 BF30 BG00 BJ10 CB34

CC17 CC20

4J002 BC071 BC081 BC091 BC041

BG051 BG071 BG081 BG101

BQ001 DD016 DE056 DF006

DG046 DH026 EB116 EF036

EN026 EN106 EN136 EV236

EV296 FD206 GP03

4J100 AB02P AB03P AL03P AL08P

AL08Q AL11P AL69P AL71P

AM02P AM05P BA77Q BA93P

BB18P BC04P BC43P CA04

JA37

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **2002-196494**(43)Date of publication of application : **12.07.2002**

(51)Int.Cl.

**G03F 7/039  
C08F230/08  
C08K 3/00  
C08K 5/00  
C08L 43/04  
G03F 7/075**(21)Application number : **2000-396890**(71)Applicant : **JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY  
CORP****INOUE HIROSHI  
MATSUKAWA KOYO  
TAMAI SATOYUKI  
MATSUURA YUKITO**(22)Date of filing : **27.12.2000**(72)Inventor : **INOUE HIROSHI  
MATSUKAWA KOYO  
TAMAI SATOYUKI  
MATSUURA YUKITO  
HAMAMOTO TETSUYA  
TOYODA HIROSHI****(54) POSITIVE TYPE RESIST COMPOSITION AND PATTERNING METHOD****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a positive type resist composition which is excellent in sensitivity, dry etching resistance, heat resistance, and has an analog characteristic of varying processing depths on exposure amount, and to provide a patterning method using the same.

**SOLUTION:** The positive type resist composition (I) comprises (A) a vinyl copolymer containing an alkoxysilane group and (C) a curing catalyst. The positive type resist composition (II) comprises (A) a vinyl copolymer containing an alkoxysilane group, (B) a hydrolytic alkoxysilane or its low condensate, and (C) a curing catalyst. The patterning method uses the positive type resist composition (I) or the positive type resist composition (II).

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**


---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] (A) An alkoxysilane radical content vinyl system copolymer and the positive-resist constituent characterized by containing the (C) curing catalyst.

[Claim 2] The resist constituent according to claim 1 whose alkoxysilane radical content vinyl system copolymer (A) is a copolymer of the copolymer of alkoxysilane radical content (meta) acrylic ester and other vinyl system monomers or alkoxysilane radical content (meta) acrylic ester, polysilane, and other vinyl system monomers.

[Claim 3] The resist constituent according to claim 2 which is chosen from the group which other vinyl system monomers become from the derivative of alpha-halogenation acrylic ester, alpha-cyano acrylic ester, acrylic ester (meta), an organic metal radical content vinyl system monomer, acrylonitrile (meta), styrene, and styrene and which is a kind at least.

[Claim 4] The resist constituent according to claim 2 whose copolymerization presentation of the copolymer of alkoxysilane radical content (meta) acrylic ester and other vinyl system monomers is vinyl system monomer =0.1-40:60-99.9 of alkoxysilane radical content (meta) acrylic ester:others in mol %.

[Claim 5] The resist constituent according to claim 2 whose copolymerization presentation of the copolymer of alkoxysilane radical content (meta) acrylic ester, polysilane, and other vinyl system monomers is vinyl system monomer =0.1-30:1-90:1-98.9 of alkoxysilane radical content (meta) acrylic ester:polysilane:others in mol %.

[Claim 6] The resist constituent according to claim 1 whose curing catalyst (C) is an acid catalyst or a base catalyst.

[Claim 7] The resist constituent according to claim 6 whose acid catalyst is a photo-oxide generating agent or a heat acid generator.

[Claim 8] The resist constituent according to claim 1 which is carrying out 0.0001-20 weight section combination of the curing catalyst (C) to the alkoxysilane radical content (copolymer A) 100 weight section.

[Claim 9] (A) An alkoxysilane radical content vinyl system copolymer, (B) hydrolysis nature alkoxysilane or its low condensate, and the positive-resist constituent characterized by containing the (C) curing catalyst.

[Claim 10] The resist constituent according to claim 9 whose alkoxysilane radical content copolymer (A) is a copolymer of the copolymer of alkoxysilane radical content (meta) acrylic ester and other vinyl system monomers or alkoxysilane radical content (meta) acrylic ester, polysilane, and other vinyl system monomers.

[Claim 11] The resist constituent according to claim 10 which is chosen from the group which other vinyl system monomers become from the derivative of alpha-halogenation acrylic ester, alpha-cyano acrylic ester, acrylic ester (meta), an organic metal radical content vinyl system monomer, acrylonitrile (meta), styrene, and styrene and which is a kind at least.

[Claim 12] The resist constituent according to claim 10 whose copolymerization presentation of the copolymer of alkoxysilane radical content (meta) acrylic ester and other vinyl system monomers is vinyl system monomer =0.1-40:60-99.9 of alkoxysilane radical content (meta) acrylic ester:others in mol %.

[Claim 13] The resist constituent according to claim 10 whose copolymerization presentation of the copolymer of alkoxy silane radical content (meta) acrylic ester, polysilane, and other vinyl system monomers is vinyl system monomer = 0.1-30:1-90:1-98.9 of alkoxy silane radical content (meta) acrylic ester:polysilane:others in mol %.

[Claim 14] The resist constituent according to claim 9 whose curing catalyst (C) is an acid catalyst or a base catalyst.

[Claim 15] The resist constituent according to claim 14 whose acid catalyst is a photo-oxide generating agent or a heat acid generator.

[Claim 16] The resist constituent according to claim 10 which is carrying out 0.0001-20 weight section combination of the 0.1 - 200 weight section and the curing catalyst (C) for hydrolysis nature alkoxy silane or its low condensate (B) to the alkoxy silane radical content (copolymer A) 100 weight section.

[Claim 17] The patterning approach characterized by not coat minding [ this ] an activity energy line through a mask, but applying and hardening a positive-resist constituent according to claim 1 or 9, forming a resist coat on a base material, irradiating directly, developing negatives subsequently so that a desired pattern may be obtained, and forming a resist coat pattern.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the patterning approach using a new positive-resist constituent and this new.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although micro processing of semiconductor devices, such as IC and LSI, is performed by the lithography which generally uses ultraviolet-rays exposure and a photoresist, it needs to raise whenever [ detailed ], and precision of processing for high integration of LSI. It considers as the approach of making such micro-machining possible, and radiation mold lithography, such as electron beam lithography and X ray lithography, attracts attention.

[0003] In electron beam lithography, the beam divergence (divisor of 10nm) in the inside of a resist determines resolution, and micro processing 0.1 micrometers or less is possible current. Although there are a point beam method, an adjustable plastic surgery beam method, a partial package imprint method, etc. as electron-beam-lithography method, since the throughput is low, it is extent currently used for the development prototype of LSI other than the production ASIC of small quantity many forms, the object for masks, the object for phase-shifter processing, for electron ray direct writing, etc. However, it is observed also as the micro-processing approach of the optical element centering on quartz glass with progress of not only the pattern formation of a semiconductor device or an integrated circuit but an optical-communication technique.

[0004] By the exposure of an electron beam or an X-ray, the positive resist used for these electron-beam lithography serves as a lifting low-molecular-weight object in a decomposition reaction, and changes solubility to a developer, i.e., an organic solvent and an alkali water solution. What uses Pori (methyl methacrylate) (PMMA) as a principal component as a representative of the positive resist for electron rays of marketing already put in practical use is mentioned. Although this resist has the analog-property in which the processing depth differs according to electron ray light exposure and can apply it to the lithography process of an optical element, it is still inadequate from points, such as proximity effect correction to electron ray sensibility, dry etching resistance, thermal resistance, adhesion with a base material or the vacuum evaporatio no film, and an electron ray. Moreover, although the positive resist for electron rays of marketing which uses the copolymer (P (alpha-MSt-co-MCIA)) of alpha-chloro methyl acrylate and alpha methyl styrene as a principal component is a high resist of electron ray sensibility and contrast, the above-mentioned analog nature is lacked.

[0005] As mentioned above, although the various positives resist for electron rays were marketed, there was no positive resist which shows sufficient engine performance in respect of the proximity effect correction to dry etching resistance, the analog nature from which the processing depth differs according to light exposure, thermal resistance, adhesion with a base material or the vacuum evaporatio no film, and an electron ray etc.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is excellent in the contiguity amendment effectiveness over adhesion with sensibility, dry etching resistance,



thermal resistance, a base material, etc., and an electron ray etc., and is to offer the patterning approach using the new positive-resist constituent and this new which have the analog-property in which the processing depth moreover differs according to the light exposure of an activity energy line.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention person inquired wholeheartedly that the positive-resist ingredient which can conquer said conventional trouble should be developed, maintaining the electron ray sensibility and definition of a resist which use vinyl system polymers, such as PMMA and P (alpha-MSt-co-MCIA), as a principal component. Consequently, according to the positive-resist constituent containing an alkoxysilane radical content vinyl system copolymer and a curing catalyst, these and hydrolysis nature alkoxysilane, or its low condensate, and the patterning approach which used these for the list, based on a header and this, it came to complete this invention for the ability of said purpose to be attained.

[0008] That is, this invention relates to (A) alkoxysilane radical content vinyl system copolymer and the positive-resist constituent (I) characterized by containing the (C) curing catalyst.

[0009] Moreover, this invention relates to (A) alkoxysilane radical content vinyl system copolymer, (B) hydrolysis nature alkoxysilane or its low condensate, and the positive-resist constituent (II) characterized by containing the (C) curing catalyst.

[0010] Furthermore, on a base material, this invention applies and hardens the above (I) or the positive-resist constituent of (II), forms a resist coat, it does not coat mind [ this ] an activity energy line through a mask, but directly, it is irradiated, subsequently is developed and relates also to the patterning approach characterized by forming a resist coat pattern so that a desired pattern may be obtained.

[0011] Especially these resist constituents and the patterning approach of this invention are suitable for production of the diffracted-light study component as which analog configurations, such as a diffraction grating and CGH (Computer Generated Hologram), are required, and the application to the duplicate technique using electrocasting which is needed in order to mass-produce electronic parts, such as a semiconductor circuit pattern. In addition, the resist coats obtained with the above-mentioned resist constituent (II) are the vinyl system copolymer of an organic component, and the complex with which the silica of a mineral constituent etc. was distributed with the molecular level through covalent bond, and can be called organic - inorganic hybrid material.

[0012]

[Embodiment of the Invention] A copolymer (A) constructs a bridge and the positive-resist constituent (I) of this invention forms a hardening resist coat, when an alkoxysilane radical content vinyl system copolymer (A) and a curing catalyst (C) are contained and the alkoxysilane radical of the (A) component hydrolyzes and condenses.

[0013] As the above-mentioned alkoxysilane radical content vinyl system copolymer (A), the copolymer of the copolymer of alkoxysilane radical content (meta) acrylic ester and other vinyl system monomers, alkoxysilane radical content (meta) acrylic ester, polysilane, and other vinyl system monomers etc. is desirable, for example.

[0014] As alkoxysilane radical content (meta) acrylic ester which is the monomer component of the above-mentioned copolymer, 3-methacryloxy propyl trimethoxysilane, 3-methacryloxypropyl triethoxysilane, 3-methacryloxy propyl methyl dimethoxysilane, 3-acryloxypropyltrimethoxysilane, 3-acryloxypropyltriethoxysilane, 3-acryloxypropylmethyldimethoxysilane, etc. are mentioned, for example.

[0015] Moreover, as other vinyl system monomers, alpha-halogenation acrylic ester, alpha-cyano acrylic ester, acrylic ester (meta), an organic metal radical content vinyl system monomer, acrylonitrile (meta), styrene, a styrene derivative, etc. can be mentioned, for example.

[0016] More specifically alpha-chloro methyl acrylate, alpha-chloro ethyl acrylate, alpha-halogenation acrylic ester, alpha-cyano methyl acrylates, such as alpha-chloro acrylic acids 2 and 2, 2-trichloroethyl, alpha-chloro acrylic acids 2 and 2, and 2-trifluoro ethyl, alpha-cyano acrylic ester, such as alpha-cyano ethyl acrylate and alpha-cyano acrylic-acid n-butyl; A methyl acrylate, The alkyl ester of acrylic acids (meta), such as an ethyl acrylate, a methyl

methacrylate, and ethyl methacrylate, The aryl ester of acrylic acids (meta), such as acrylic-acid phenyl and methacrylic-acid phenyl, The aralkyl ester of acrylic acids (meta), such as acrylic-acid benzyl and methacrylic-acid benzyl, The cycloalkyl ester of acrylic acids (meta), such as acrylic-acid cyclohexyl and cyclohexyl methacrylate, Methacrylic acids 2 and 2, 2-trichloroethyl, methacrylic acid 1H and 1H-pentafluoro propyl, Methacrylic acids 1H and 1H, 3H-hexafluoro butyl, methacrylic acids 2 and 2, 2-trifluoro ethyl, Acrylic acids 2 and 2, 2-trichloroethyl, acrylic acid 1H and 1H-pentafluoro propyl, Acrylic ester, such as halogenation alkyl ester of acrylic acids (meta), such as acrylic acids 1H and 1H, 3H-hexafluoro butyl, acrylic acids 2 and 2, and 2-trifluoro ethyl, (meta); Meta-chestnut ROKISHI tributyltin, acryloxy tributyltin, Organic metal radical content vinyl system monomers, such as a meta-KURIROKISHI trimethyl silane; styrene derivatives, such as acrylonitrile, methacrylonitrile; styrene; alpha methyl styrene, and p-t-butyl styrene, etc. can be mentioned.

[0017] Moreover, the polysilane which is the constituent of a copolymer (A) functions as a block component. As this polysilane, Pori (dimethylsilane), Pori (G n-hexyl silane), Pori (methylphenyl silane), Pori (diphenyl silane), Pori (n-propyl phenylsilane), etc. can use these copolymers etc. As these polysilane, what has the molecular weight of about 100 to 200000 range is desirable. The above-mentioned polysilane is usually introduced as a block component through the molecular-weight fall by joint cleavage in the time of composition of a copolymer. Especially as the above-mentioned polysilane, the thing containing a phenyl group is desirable as a raw material of the positive-resist ingredient of this invention.

[0018] It is mol%, as for the copolymerization presentation of the copolymer of the alkoxysilane radical content (meta) acrylic ester which is an alkoxysilane radical content vinyl system copolymer (A), and other vinyl system monomers, it is desirable that it is about [ of alkoxysilane radical content (meta) acrylic ester:others ] vinyl system monomer = 0.1-40:60-99.9, and it is usually more desirable that it is one to 20:80 to about 99.

[0019] Moreover, it is mol%, as for the copolymerization presentation of the copolymer of the alkoxysilane radical content (meta) acrylic ester which is an alkoxysilane radical content vinyl system copolymer (A), polysilane, and other vinyl system monomers, it is desirable that it is about [ of alkoxysilane radical content (meta) acrylic ester:polysilane macro monomer:others ] vinyl system monomer = 0.1-30:1-90:1-98.9, and it is usually more desirable that it is five to 20:50 to 80:50 to about 40.

[0020] The copolymer of the alkoxysilane radical content (meta) acrylic ester which is an alkoxysilane radical content vinyl system copolymer (A), and other vinyl system monomers adds a thermal polymerization initiator or a photopolymerization initiator to for example, alkoxysilane radical content (meta) acrylic ester and other vinyl system monomers, and irradiates and compounds heating or ultraviolet radiation to them, respectively. In the usual case, a radical polymerization method is used and it is lauroyl peroxide, benzoyl-peroxide, peroxidation 3, 4-dichlorobenzoyl, 1, and 1-G t-butylperoxy as a thermal polymerization initiator. - Although azo compounds, such as - azobisisobutyronitril, and peroxides [ such as a 3, 3, and 5-trimethyl cyclohexane, ] and 2, and 2 '2, 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), are typical, it is not limited especially and compounded by the bulk-polymerization method or the solution polymerization method. As a photopolymerization initiator, a benzoin ethyl ether, benzoin n-butyl ether, benzo FENNON, 2, and 2'-dimethoxy 2-phenyl acetophenone, screw (2, 4, 6-trimethyl benzoyl)-phenyl phosphine oxide, a chloro thioxan ton, etc. can be used. Organic solvents, such as benzene, toluene, a xylene, an acetone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, a cyclohexanone, and acetic-acid methyl cellosolve, are used for the solvent of solution polymerization. Although polymerization temperature, polymerization time amount, etc. change with the monomers and solvents to be used, as heating polymerization temperature, 3 - 24 hours is desirable as 40-80 degrees C and polymerization time amount.

[0021] Moreover, the copolymer of the alkoxysilane radical content (meta) acrylic ester which is an alkoxysilane radical content vinyl system copolymer (A), polysilane, and other vinyl system monomers is suitably compoundable using for example, a photopolymerization method. This approach uses the reaction which polysilane decomposes by ultraviolet radiation and generates a silyl radical. Alkoxysilane radical content (meta) acrylic ester, polysilane, and other vinyl system

monomers are melted to a solvent, and ultraviolet radiation is irradiated and is carried out to photopolymerization. Although the usual high-pressure mercury-vapor lamp is used as a source of ultraviolet radiation, as long as it cuts Si-Si association and starts the radical polymerization of a vinyl system monomer, you may be other light sources. Although the irradiation time of ultraviolet radiation and the class of solvent change with concentration of the class of starting material, a preparation ratio, and a solution, toluene and alpha methyl styrene of a solvent are [ ultraviolet radiation irradiation time ] desirable for 10 to 60 minutes.

[0022] An acid catalyst or a base catalyst can be used as a curing catalyst (C). Although a hydrochloric acid, a sulfuric acid, an acetic acid, a phosphoric acid, p-toluenesulfonic acid, etc. can be used and sodium-hydroxide, ammonia, tetramethylammonium hydroxide, triethylamine, triethanolamine, 1, and 8-diazabicyclo [5, 4, 0]-7-undecene etc. can be used as a base catalyst as an acid catalyst, for example, it is not limited especially.

[0023] Moreover, a photo-oxide generating agent or a heat acid generator can also be used as an acid catalyst which is a curing catalyst. As such a photo-oxide generating agent, for example Triphenylsulfonium hexafluorophosphate, Toly cumyl iodonium tetrakis (pentafluorophenyl) borate, Triphenylsulfonium hexafluoroantimonate, 4-(n-octyloxy phenyl) phenyliodonium hexafluoroantimonate, etc. can be used. As a \*\*\*\* acid generator, it is 2-butenyl-1-tetrahydro thio FENIUMU hexafluoroantimonate and 3, for example. - Methyl-2-butenyl-1-tetrahydro thio FENIUMU hexafluoroantimonate etc. can be used.

[0024] Although especially the blending ratio of coal of each component of the positive-resist constituent (I) of this invention is not limited but it can change variously according to the purpose, it is usually desirable 0.0001 - 20 weight section extent and to carry out 0.001-10 weight section combination of the curing catalyst (C) especially to the alkoxy silane radical content (copolymer A) 100 weight section.

[0025] The positive-resist constituent (II) of this invention (A) alkoxy silane radical content vinyl system copolymer, (B) contain hydrolysis nature alkoxy silane or its low condensate, and the (C) curing catalyst, and by the sol-gel reaction by hydrolysis and condensation of the alkoxy silane radical of the (A) component, and hydrolysis and condensation of the (B) component The hardening resist coat which is organic-inorganic hybrid material formed by a silica etc. carrying out covalent bond to a copolymer (A) is formed.

[0026] (A) alkoxy silane radical content vinyl system copolymer and the (C) curing catalyst in the above-mentioned positive-resist constituent (II) are the same as that of each component in said resist constituent (I).

[0027] Moreover, all types of thing can be used as (B) hydrolysis nature alkoxy silane or its low condensate. Specifically A tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, tetra-isopropoxysilane, Tetra-acetoxysilane, methyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, A methyl (2-methoxyethoxy) silane, silicic-acid methyl, an ethyl silicate, Phenyl trimethoxysilane, phenyl triethoxysilane, diphenyl dimethoxysilane, 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane, 2-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyl trimethoxysilane, Extensive compounds, such as N-3-(aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxysilane and 3-mercapto propyltrimethoxysilane, and those partial hydrolysates can use it as independent or mixture.

[0028] Although especially the blending ratio of coal of each component of the positive-resist constituent (II) of this invention is not limited but can be variously changed according to the purpose Usually, the alkoxy silane radical content (copolymer A) 100 weight section is received. It is desirable in hydrolysis nature alkoxy silane or its low condensate (B) 0.0001 - 20 weight section extent and to carry out 0.001-10 weight section combination of 0.1 - 200 weight section extent especially the 10 - 150 weight section, and the curing catalyst (C) especially.

[0029] The positive-resist constituent (I) of this invention and (II) can be suitably prepared by melting said vinyl system copolymer (A) and a curing catalyst (C) or said vinyl system copolymer (A), hydrolysis nature alkoxy silane or its low polymerization object (B), and a curing catalyst (C) to a solvent, and, for example, using them as a solution-like constituent. Especially the solid content concentration of the constituent obtained is not limited, but is suitably determined according to the method of application etc. Moreover, the constituent of this invention prepares the curing catalyst (C) and the other component from a viewpoint of storage stability as a 2

liquid type put into the separate container, and mixing at the time of use is desirable. As the above-mentioned solvent, they are toluene, a tetrahydrofuran, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, a cyclohexanone, ethyl acetate, n-butyl acetate, ethyl lactate, acetic-acid methyl cellosolve, and propylene glycol, for example. 1-monomethyl ether 2-acetate etc. can be used suitably.

[0030] The positive-resist constituent of this invention can be suitably used, in order to usually form a resist coat pattern as follows. That is, a resist coat pattern can be suitably formed by applying and hardening the positive-resist constituent (I) of this invention, or (II), forming a resist coat on a base material, not minding an activity energy line through a mask on this coat front face, but irradiating directly and subsequently developing negatives so that a desired pattern may be obtained.

[0031] Especially as the above-mentioned base material, although not limited, a silicon substrate, a quartz substrate, a glass substrate, etc. are mentioned, for example.

[0032] A well-known approach can be applied as the method of application of a resist constituent, for example, the approach of a spin coat, a DIP coat, a spray coat, etc. can be used. Moreover, spreading thickness is hardening thickness and it is usually suitable for it to be referred to as about 0.01-1 micrometer.

[0033] Hardening of a resist constituent may be heated if needed, although it can carry out by drying after spreading. Thereby, a hardening resist coat is formed. However, when a photo-oxide generating agent or a heat acid generator is used as an acid catalyst which is a curing catalyst, it is required to make it harden with an ultraviolet radiation exposure or heating. What is necessary is just to determine suitably the exposure in this case, and heating conditions according to the class and amount of a photo-oxide generating agent or a heat acid generator.

[0034] The above-mentioned hardening takes place as follows. That is, in the case of a positive-resist constituent (I), when the alkoxysilane radical in an alkoxysilane radical content vinyl system copolymer (A) hydrolyzes and condenses according to an operation of a curing catalyst (C), a copolymer (A) constructs a bridge and a hardening resist coat is formed.

[0035] Moreover, in the case of a positive-resist constituent (II), the hardening resist coat a copolymer (A), whose silica, etc. are organic - inorganic hybrid materials formed by carrying out covalent bond is formed of an operation of the (C) curing catalyst by the sol-gel reaction by hydrolysis and condensation, and hydrolysis and condensation of hydrolysis nature alkoxysilane or a low condensate (B) of the alkoxysilane radical in an alkoxysilane radical content vinyl system copolymer (A). especially in this case, a resist constituent (sol) should pass hydrolysis and a condensation reaction (gelation reaction) — covalent bond will arise through an oxygen atom between a metal atom and a copolymer, and the hybrid thin film which the organic component and the mineral constituent combined with the molecular level will be produced by advancing condensation by heating further.

[0036] An activity energy line is not hardening resist minded through a mask on this coat front face so that a desired pattern may be obtained, but directly, it irradiates and can carry out by adopting a well-known approach conventionally as an approach of subsequently developing.

[0037] Especially as an activity energy line, although are not limited, and an electron ray, ultraviolet rays, a radiation, etc. can be used, it is desirable to use an electron ray and ultraviolet rays. Usually, when using an electron ray, direct writing is carried out without a mask, and when using ultraviolet rays, it irradiates through a photo mask. Light exposure is suitably determined according to the class of activity energy line, the component of a resist constituent, etc. When the copolymer (A) which used polysilane as a component of a resist constituent is contained here, based on polysilane decomposing by ultraviolet radiation exposure, an ultraviolet radiation exposure image can perform patterning for a resist coat, and the combination of a UV irradiation image and electron beam lithography is also possible.

[0038] Development is usually performed by probing an exposure part using developers, such as an organic solvent and an alkali water solution. Especially as an organic solvent which is a developer, although not limited, ethanol, n-propyl alcohol, isopropyl alcohol, methyl isobutyl ketone, a methyl ethyl ketone, a tetrahydrofuran, toluene, a xylene, etc. can be mentioned, for example. Moreover, especially as an alkali water solution which is a developer, although not

limited, about 0.5 – 10% of the weight of the water solution of organic base nature compounds, such as inorganic base nature compounds, such as a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, and a sodium carbonate, and tetramethylammonium hydroxide, tetrabutylammonium hydroxide, triethanolamine, can be mentioned, for example.

[0039] A resist coat pattern is formed of the above-mentioned development, and patterning of a positive type can be performed.

[0040] After obtaining a resist coat pattern by the above, according to a well-known approach, etching and exfoliation may be performed and metal vacuum evaporation and lift off may be performed. As the etching approach of a base material, wet etching may be used and the dry etching by the plasma or acceleration ion may be used. As a metal in the case of carrying out metal vacuum evaporation, aluminum, nickel, gold, an indium, silver, magnesium, etc. can be mentioned, for example.

[0041]

[Example] Hereafter, an example and the example of a comparison are given and this invention is explained much more concretely. However, this invention is not restricted by the following examples.

[0042] 3.6g [ of alpha-chloro methyl acrylates ], 8.3g [ of alpha methyl styrene ], 3-methacryloxy-propyl-trimethoxysilane [ 0.25 ] and 2, and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 0.6g was put into the flask furnished with synthetic calcium chloride tubing and the agitator of an example 1(1) alpha-chloro methyl acrylate / alpha methyl styrene / 3-methacryloxy-propyl-trimethoxysilane copolymer, and it considered as the solution. It agitated at 65 degrees C for 5 hours, blowing nitrogen gas. Then, the generated polymer was settled by n-hexane. Reprecipitation purification was carried out and the polymer yield after desiccation was 6.5g (53.5% of yield).

[0043] The presentation of the obtained copolymer was mol%, it was alpha-chloro methyl-acrylate:alpha-methyl-styrene:3-methacryloxy-propyl-trimethoxysilane =18.7:78.9:2.4 (from  $^1\text{H-NMR}$ ), and molecular weight was  $M_n=3400$ ,  $M_w=5300$ , and  $M_w/M_n=1.56$ .

[0044] (2) It is propylene glycol in the 50mg of the production above-mentioned copolymers of the resist coat by preparation of a resist constituent and the siloxane bridge formation using an acid catalyst. 1-monomethyl ether It melted to 2-acetate (PGMEA) 2ml, 10micro of 10% of the weight of hydrochloric-acid water solutions was dropped 1 times, and the solution-like positive-resist constituent was obtained. After agitating this constituent at a room temperature for 2 hours, it filtered with the filter. And after carrying out a spin coat to a silicon substrate and a quartz substrate on the conditions for 2000 rotation 60 seconds, it heated for 30 minutes at 120 degrees C, and the resist coat was produced. The thickness of this coat was 0.07 micrometers from measurement of ellipsometry (product made from ULVAC "ESM-1").

[0045] (3) The "S pay sir 100" by NITTO DENKO was applied as antistatic film on patterning of the resist coat by the exposure of an electron ray, and the resist coat on a dry etching quartz substrate, and the electron ray with an acceleration voltage of 50kV was irradiated using electron-beam-lithography equipment (product made from JEOL "JBX-5000SI"). After removing "the S pay sir 100" by washing by pure water, when negatives were developed by isopropyl alcohol (IPA), the part which irradiated the electron ray dissolved and the desired pattern was formed.

[0046] Electron ray sensibility was 500microC/cm<sup>2</sup>, the gamma value was 0.95, and the analog-sensitivity curve was acquired, maintaining the electron ray sensibility of the commercial positive resist for electron rays, and this level which uses a vinyl system polymer as a principal component. Moreover, the failure by the pattern was not seen for electron ray light exposure in the 1000microC/cm<sup>2</sup> neighborhood, either, but control of the proximity effect was checked.

[0047] Next, dry etching was performed for 1 minute the pressure of 0.6Pa, antenna power 1500W, and bias power 400W using the reactive ion etching system (product made from ULVAC "NLD-800") by the mixed gas of C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> (16sccm), CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (14sccm), and oxygen (3sccm) about the above-mentioned resist coat which carried out patterning. The etch selectivity with a quartz is 3.05 and its dry etching resistance improved compared with the positive resist for electron rays of marketing which uses a vinyl system polymer as a principal component.

[0048] Synthetic poly methylphenyl silane ( $M_n=1.32 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n=1.94$ ) 0.5g [ of an example 2(1) poly methylphenyl silane / alpha-chloro methyl acrylate / alpha methyl styrene / 3-methacryloxypropyl triethoxysilane copolymer ], 1.25g [ of alpha-chloro methyl acrylates ], and 3-methacryloxy-propyl-trimethoxysilane 0.5g was melted to 2.5g of alpha methyl styrene. The solution was put into the Pyrex (trademark) glass ampoule tubing with a die length [ of 10cm ], and a diameter of 1.5cm, and after removing deed dissolved oxygen 3 times, the reduced pressure sealed tube of the freezing vacuum deairing was carried out. The high pressure mercury vapor lamp was used for this ampul tubing, and ultraviolet radiation was irradiated for 60 minutes. Performing the exposure by having installed ampul tubing in the location whose distance from the lamp of this mercury-vapor lamp is 25cm, the light exposure was 1050 mJ/cm<sup>2</sup>. Then, the generated polymer was settled by n-hexane. Reprecipitation purification was carried out and the polymer yield after desiccation was 1.05g (22.1% of yield).

[0049] It was mol%, and the presentation of the obtained copolymer was methylphenyl silane:alpha-chloro methyl-acrylate:alpha-methyl-styrene:3-methacryloxy-propyl-trimethoxysilane =77.8:7.9:1.6:12.7 (from 1 H-NMR), and were  $M_n=1.02 \times 10^4$ ,  $M_w=1.82 \times 10^4$ , and  $M_w/M_n=1.78$ .

[0050] (2) It is propylene glycol in the 50mg of the preparation above-mentioned copolymers of a resist constituent. 1-monomethyl ether It melted to 2-acetate (PGMEA) 2ml, 10micro of 10% of the weight of hydrochloric-acid water solutions was dropped 1 times, and the solution-like positive-resist constituent was obtained.

[0051] (3) It carried out on production of the resist coat by siloxane bridge formation, patterning by the electron ray, and the same conditions as the dry etching example 1. The thickness of a resist coat was 0.11 micrometers. The desired pattern was formed of electron beam lithography and development.

[0052] Electron ray sensibility was 170microC/cm<sup>2</sup>, the gamma value was 1.08, and the analog-sensitivity curve was acquired, maintaining the electron ray sensibility of the commercial positive resist for electron rays, and this level.

[0053] Moreover, the failure by the pattern was not seen for electron ray light exposure in the 1000microC/cm<sup>2</sup> neighborhood, either, but control of the proximity effect was checked.

[0054] Next, dry etching was performed for 1 minute the pressure of 0.6Pa, antenna power 1500W, and bias power 400W using the reactive ion etching system (product made from ULVAC "NLD-800") by the mixed gas of C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> (16sccm), CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (14sccm), and oxygen (3sccm) about the above-mentioned resist coat which carried out patterning. The etch selectivity with a quartz is 3.27 and its dry etching resistance improved compared with the positive resist for electron rays of marketing which uses a vinyl system polymer as a principal component.

[0055] As an example 3(1) alpha-chloro methyl acrylate / alpha methyl styrene / a 3-methacryloxy-propyl-trimethoxysilane copolymer, the copolymer obtained in the example 1 (1) was used.

[0056] (2) It is propylene glycol about the 50mg of the production above-mentioned copolymers of a resist coat, and tetra-ethoxy silane (TEOS) 50mg by preparation of a resist constituent and the sol-gel method using an acid catalyst. 1-monomethyl ether It melted to 2-acetate (PGMEA) 2ml, 10micro of 10% of the weight of hydrochloric-acid water solutions was dropped 1 times, and the solution-like positive-resist constituent was obtained. After agitating this constituent at a room temperature for 2 hours, it filtered with the filter. And after carrying out a spin coat to a silicon substrate and a quartz substrate on the conditions for 2000 rotation 60 seconds, it heated for 30 minutes at 120 degrees C, and the resist coat was produced. The thickness of this coat was 0.08 micrometers from measurement of ellipsometry (product made from ULVAC "ESM-1").

[0057] (3) The "S pay sir 100" by NITTO DENKO was applied as antistatic film on patterning of the resist coat by the exposure of an electron ray, and the resist coat on a dry etching quartz substrate, and the electron ray with an acceleration voltage of 50kV was irradiated using electron-beam-lithography equipment (product made from JEOL "JBX-5000SI"). After removing "the S pay sir 100" by washing by pure water, when negatives were developed by isopropyl alcohol (IPA), the part which irradiated the electron ray dissolved and the desired pattern was

formed.

[0058] The sensitivity curve which shows the relation between the thickness after development and light exposure to drawing 1 was shown. In drawing 1, an axis of ordinate shows a remaining rate of membrane, and an axis of abscissa shows light exposure. Measurement of thickness was performed using the phase interference type optical microscope of Zygo. The passage clearer than drawing 1, electron ray sensibility was 140microC/cm<sup>2</sup>, the gamma value was 1.50, and the analog-sensitivity curve was acquired, maintaining the electron ray sensibility of the commercial positive resist for electron rays, and this level which uses a vinyl system polymer as a principal component. Moreover, the failure by the pattern was not seen for electron ray light exposure in the 1000microC/cm<sup>2</sup> neighborhood, either, but control of the proximity effect was checked.

[0059] Next, dry etching was performed for 1 minute the pressure of 0.6Pa, antenna power 1500W, and bias power 400W using the reactive ion etching system (product made from ULVAC "NLD-800") by the mixed gas of C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> (16sccm), CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (14sccm), and oxygen (3sccm) about the above-mentioned resist coat which carried out patterning. The etch selectivity with a quartz is 3.42 and its dry etching resistance improved compared with the positive resist for electron rays of marketing which uses a vinyl system polymer as a principal component.

[0060] As an example 4(1) poly methylphenyl silane / alpha-chloro methyl acrylate / alpha methyl styrene / a 3-methacryloxypropyl triethoxysilane copolymer, the copolymer obtained in the example 2 (1) was used.

[0061] (2) It is propylene glycol about the 50mg of the preparation above-mentioned copolymers of a resist constituent, and tetra-ethoxy silane (TEOS) 50mg. 1-monomethyl ether It melted to 2-acetate (PGMEA) 2ml, 10micro of 10% of the weight of hydrochloric-acid water solutions was dropped 1 times, and the solution-like positive-resist constituent was obtained.

[0062] (3) It carried out on production of the resist coat by the sol-gel method, patterning by the electron ray, and the same conditions as the dry etching example 3. The thickness of a resist coat was 0.10 micrometers. The desired pattern was formed of electron beam lithography and development.

[0063] The sensitivity curve which shows the relation between the thickness after development and light exposure to drawing 2 was shown. In drawing 2, an axis of ordinate shows a remaining rate of membrane, and an axis of abscissa shows light exposure. Measurement of thickness was performed using the phase interference type optical microscope of Zygo. The passage clearer than drawing 2, 0.7-micrometer last shipment (Rhine and tooth space) resolved, it was electron ray sensibility C/cm<sup>2</sup> of 140micro, and the etch selectivity of the gamma value with 1.18 and a quartz was 4.30, and the analog-sensitivity curve was acquired, maintaining the electron ray sensibility of the commercial positive resist for electron rays, and this level. Moreover, the failure by the pattern was not seen for electron ray light exposure in the 1000microC/cm<sup>2</sup> neighborhood, either, but control of the proximity effect was checked. And the dry etching resistance of the resist coat which carried out patterning improved.

[0064] Moreover, although aluminum was vapor-deposited on the resist coat which carried out [ above-mentioned ] patterning, the crack was not seen on the front face, but heat-resistant improvement was checked compared with the conventional resist which uses PMMA as a principal component.

[0065] Moreover, 100-micrometer last shipment resolving by development for 60 seconds on this resist coat, after [ IPA ] irradiating ultraviolet radiation (141 mJ/cm<sup>2</sup>) using "SPOT CURE SP-V" by USHIO through a chromium mask, and exposing on it at ultraviolet radiation was checked.

[0066] Preparation methacrylic-acid 1H of composition [ of example 5(1) methacrylic-acid 1H and 1H-pentafluoro propyl / alpha methyl styrene / 3-methacryloxy-propyl-trimethoxysilane copolymer ] and resist constituent and 1H-pentafluoro propyl 7.29g, 7.08g of alpha methyl styrene, 3-methacryloxy propyl trimethoxysilane 2.43g and 2, and the solution into which 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 0.4g was put were used as a raw material. The synthetic approach is the same as that of an example 1. The polymer yield after desiccation was 2.89g (17.2% of yield).

[0067] It was mol%, and the presentations of the obtained copolymer were methacrylic-acid 1H and 1H-pentafluoro propyl:alpha-methyl-styrene:3-methacryloxy-propyl-trimethoxysilane

=30:60:10 (from  $^1\text{H-NMR}$ ), and were  $M_n=1.91 \times 10^4$ ,  $M_w=2.85 \times 10^4$ , and  $M_w/M_n=1.49$ .

[0068] The positive-resist constituent was obtained by the same combination as an example 3 using the above-mentioned copolymer.

[0069] (2) It carried out on the same conditions as production of the resist coat by the sol-gel method, and the patterning example 3 by the electron ray. Like the example 3, the measured electron ray sensibility is  $1000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , a gamma value is 1.04, and the analog-sensitivity curve was acquired.

[0070] Example 6 (1) alpha methyl styrene / alpha - Composition [ of a chloro methyl acrylate / 3-methacryloxy propyl trimethoxysilane / meta-chestnut ROKISHI tributyltin copolymer ] and 2.07g [ of preparation alpha methyl styrene of a resist constituent ], 0.91g [ of alpha-chloro methyl acrylates ], and 3-methacryloxy-propyl-trimethoxysilane 0.61g, meta-chestnut ROKISHI tributyltin 2.81g and 2, and the solution that dissolved 2'-azobisisobutyronitril 57mg in toluene 5ml were used as a raw material. The synthetic approach is the same as that of an example 1. The polymer yield after desiccation was 1.6g (25.0% of yield).

[0071] When the molecular weight of the obtained copolymer was measured, it was  $M_n=5.82 \times 10^3$ ,  $M_w=1.30 \times 10^4$ , and  $M_w/M_n=2.24$ . Moreover, it checked that the tin atom contained in the copolymer frame by measurement of X linear-light electron spectrum (XPS) of this copolymer.

[0072] The positive-resist constituent was obtained by the same combination as an example 3 using the above-mentioned copolymer.

[0073] (2) It carried out on production of the resist coat by the sol-gel method, patterning by the electron ray, and the same conditions as the dry etching example 3. Like the example 3, the measured electron ray sensibility is  $400 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , a gamma value is 0.83, and the analog-sensitivity curve was acquired. Moreover, as a result of performing dry etching on the same conditions as an example 1, the selection ratio with a quartz was 3.65.

[0074] Composition [ of the example 7 (1) methacrylic acids 1H and 1H, and a 3H-hexafluoro butyl / 3-methacryloxy-propyl-trimethoxysilane copolymer ] and preparation methacrylic-acids [ of a resist constituent ] 1H and 1H, and 3H-hexafluoro butyl 4.5g, 3-methacryloxy propyl trimethoxysilane 0.49g and 2, and the solution that put 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 50mg into toluene 5ml were used as a raw material. The synthetic approach is the same as that of an example 1. The polymer yield after desiccation was 3.5g (70.1% of yield).

[0075] It was mol%, and the presentations of the obtained copolymer were methacrylic acids 1H and 1H and 3H-hexafluoro butyl:3-methacryloxy-propyl-trimethoxysilane =90:10 (from  $^1\text{H-NMR}$ ), and were  $M_n=2.42 \times 10^3$ ,  $M_w=5.60 \times 10^4$ , and  $M_w/M_n=2.31$ .

[0076] The positive-resist constituent was obtained by the same combination as an example 3 using the above-mentioned copolymer.

[0077] (2) It carried out on production of the resist coat by the sol-gel method, patterning by the electron ray, and the same conditions as the dry etching example 3. Like the example 3, the measured electron ray sensibility is  $600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , a gamma value is 0.75, and the analog-sensitivity curve was acquired.

[0078] Composition [ of the example 8 (1) methacrylic acids 1H and 1H, and a 2H-hexafluoro butyl / 3-methacryloxy-propyl-trimethoxysilane copolymer ] and preparation methacrylic-acids [ of a resist constituent ] 1H and 1H, and 2H-tetrafluoro butyl 3.6g, 3-methacryloxy propyl trimethoxysilane 0.49g and 2, and the solution that put 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 50mg into toluene 5ml were used as a raw material. The synthetic approach is the same as that of an example 1. The polymer yield after desiccation was 3.35g (80.7% of yield).

[0079] It was mol%, and the presentations of the obtained copolymer were methacrylic acids 1H and 1H and 2H-hexafluoro butyl:3-methacryloxy-propyl-trimethoxysilane =88:12 (from  $^1\text{H-NMR}$ ), and were  $M_n=2.42 \times 10^3$ ,  $M_w=5.60 \times 10^4$ , and  $M_w/M_n=2.31$ .

[0080] The positive-resist constituent was obtained by the same combination as an example 3 using the above-mentioned copolymer.

[0081] (2) It carried out on production of the resist coat by the sol-gel method, patterning by the electron ray, and the same conditions as the dry etching example 3. Like the example 3, the measured electron ray sensibility is  $500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , a gamma value is 0.72, and the analog-sensitivity curve was acquired. And the dry etching resistance of the resist coat which carried



out patterning improved.

[0082] Composition [ of the example 9 (1) methacrylic acids 2 and 2, and a 2-trifluoro ethyl / alpha methyl styrene / 3-methacryloxy-propyl-trimethoxysilane copolymer ] and preparation methacrylic-acids [ of a resist constituent ] 2 and 2, and 2-trifluoro ethyl 8.0g, 8.0g of alpha methyl styrene, 3-methacryloxy propyl trimethoxysilane 4.0g and 2, and the solution into which 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 0.6g was put were used as a raw material. The synthetic approach is the same as that of an example 1. The polymer yield after desiccation was 2.6g (13.1% of yield).

[0083] The presentation of the obtained copolymer was mol%, it was methacrylic acids 2 and 2 and 2-trifluoro ethyl:alpha-methyl-styrene:3-methacryloxy-propyl-trimethoxysilane =34.5:51.0:14.5 (from  $^1\text{H-NMR}$ ), and molecular weight was  $M_n=4000$ ,  $M_w=6400$ , and  $M_w/M_n=1.60$ .

[0084] The positive-resist constituent was obtained by the same combination as an example 3 using the above-mentioned copolymer.

[0085] (2) It carried out on production of the resist coat by the sol-gel method, patterning by the electron ray, and the same conditions as the dry etching example 3. Like the example 3, the measured electron ray sensibility is 700microC/cm<sup>2</sup>, a gamma value is 0.85, and the analog-sensitivity curve was acquired.

[0086] Composition of an example 10(1) poly methylphenyl silane / 3-methacryloxy propyl trimethoxysilane / methacrylic acids 2 and 2, and 2-trifluoro ethyl copolymer and preparation poly methylphenyl silane ( $M_n=1.02 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n=2.10$ ) 1.0g of a resist constituent, methacrylic-acids 2 and 2 and 2-trifluoro ethyl 1.0g, and 3-methacryloxy-propyl-trimethoxysilane 1.0g were melted in 5ml toluene. The polymerization method is the same as that of an example 2. The polymer yield after desiccation was 1.05g (35% of yield).

[0087] It was mol%, and the presentations of the obtained copolymer were the methylphenyl silane:3-methacryloxy-propyl-trimethoxysilane:methacrylic acids 2 and 2 and 2-trifluoro ethyl =56.6:18.6:24.8 (from  $^1\text{H-NMR}$ ), and were  $M_n=7.02 \times 10^3$ ,  $M_w=1.49 \times 10^4$ , and  $M_w/M_n=2.12$ .

[0088] The positive-resist constituent was obtained by the same combination as an example 3 using the above-mentioned copolymer.

[0089] (2) It carried out on production of the resist coat by the sol-gel method, patterning by the electron ray, and the same conditions as the dry etching example 3. Like the example 3, the measured electron ray sensibility is 500microC/cm<sup>2</sup>, a gamma value is 0.92, and the analog-sensitivity curve was acquired.

[0090] The resist coat was produced with the sol-gel method using the copolymer of a publication in the example 11 example 2, using a photo-oxide generating agent as a curing catalyst.

[0091] 50mg of copolymers of an example 2, TEOS It is PGMEA in 50mg and 6mg (the product made from low DIA "the SHIRIKO lease CATA211" and an active principle are tolyl cumyl iodonium tetrakis (pentafluorophenyl) borate) of photo-oxide generating agents. It melted to 2ml and the solution-like positive-resist constituent was obtained. After filtering this constituent with a filter, the spin coat of it was carried out to the silicon substrate and the quartz substrate on the conditions for 2000 rotation 60 seconds. Then, after irradiating ultraviolet radiation for 0.5 seconds using "SPOT CURE SP-V" by USHIO, it heated at 120 degrees C for 30 minutes, and the resist coat was obtained. The thickness of 141 mW/cm<sup>2</sup> and a thin film of optical reinforcement was 0.09 micrometers. The electron ray was irradiated by the approach same on this resist coat as an example 1, and 1.0-micrometer last shipment resolved by light exposure C/cm<sup>2</sup> of 500micro.

[0092] The resist coat was produced with the sol-gel method using the copolymer of a publication in the example 12 example 2, using a heat acid generator as a curing catalyst.

[0093] It is PGMEA about 20mg [ of copolymers of an example 2 ], 1.2mg [ of heat acid generators ] ("ADEKAOPUTON CP-77" by Asahi Denka Kogyo and active principle are 3-methyl-2-butenyl-1-tetrahydro thio FENIUMU hexafluoroantimonate), and methyl silicate 11.14mg. 0.2ml and THF It melted to the 0.2ml mixed solution, and the solution-like positive-resist constituent was obtained. After filtering this constituent with a filter, the spin coat of it

was carried out to the silicon substrate and the quartz substrate on the conditions for 1000 rotation 20 seconds. Then, it heated at 120 degrees C for 1 hour, and the resist coat was obtained. The thickness of this coat was 0.30 micrometers. Electron beam lithography was performed by the approach same on this resist coat as an example 1, and 1.0-micrometer last shipment resolved by light exposure C/cm2 of 500micro.

[0094] Comparative experiments were conducted about "ZEP-520-22" by Nippon Zeon which is the positive-resist constituent with which an example of comparison 1 acrylic copolymer is considered to be a principal component. The conditions of 2000 rotation 90 seconds, and prebaking of spreading conditions are 170-degree-C 20 minutes, and the resist coat of 0.5 micrometers of thickness was formed. Electron beam irradiation, development, and etching were performed on this resist coat on condition that the publication in the example 1. Electron ray sensibility was [ the etch selectivity with 6.0 and a quartz of 80microC/cm2 and a gamma value ] 3.0. Moreover, the analog-sensitivity curve was not acquired.

[0095] Tokyo which is the positive-resist constituent with which example of comparison 2 polymethyl methacrylate is considered to be a principal component -- adaptation -- comparative experiments were conducted about make "OEPR-1000." The conditions of 4000 rotation 60 seconds, and prebaking of spreading conditions are 150-degree-C 20 minutes, and the resist coat of 0.5 micrometers of thickness was formed. Electron beam irradiation, development, and etching were performed on this resist coat on condition that the publication in the example 1. Electron ray sensibility was [ the etch selectivity with 2.0 and a quartz of 120microC/cm2 and a gamma value ] 2.3. Moreover, although aluminum was vapor-deposited on this coat, the crack detailed to surface everywhere was seen. Moreover, although vacuum evaporations of nickel was also performed, the shape of turbulence and surface type was not imprinted for a pattern by the quartz.

[0096]

[Effect of the Invention] The following exceptional effectiveness is acquired as compared with the electron beam resist to which the positive-resist constituent of this invention uses the conventional vinyl system copolymer as a principal component.

- (1) It has sufficient sensibility to an activity energy line.
- (2) Dry etching resistance is improving.
- (3) Thermal resistance is improving.
- (4) It has the analog-property in which the processing depth differs according to electron ray light exposure.
- (5) Adhesion with a substrate and the metal vacuum evaporations film is improving.
- (6) The proximity effect is controlled.

[0097] Therefore, according to the resist constituent of this invention, with the conventional technique, it became possible to imprint the analog configuration of the resist coat on the difficult glass substrate by etching to a substrate, or to vapor-deposit a metal on a resist coat pattern. Therefore, production of the diffracted-light study component as which analog configurations, such as a diffraction grating and CGH (Computer Generated Hologram), are required, the application to the duplicate technique using electrocasting which is needed in order to mass-produce electronic parts, such as a semiconductor circuit pattern, and manufacture of the photo mask further used at the photolithography process in the case of LSI production were attained, and it became possible to bring big effectiveness to the sex from Takao, and cost reduction.

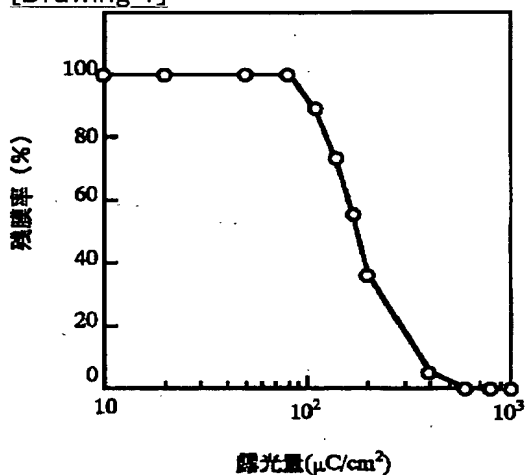
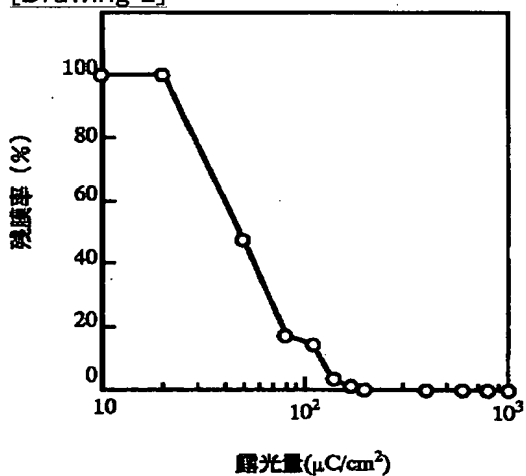
---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**DRAWINGS****[Drawing 1]****[Drawing 2]**

[Translation done.]